

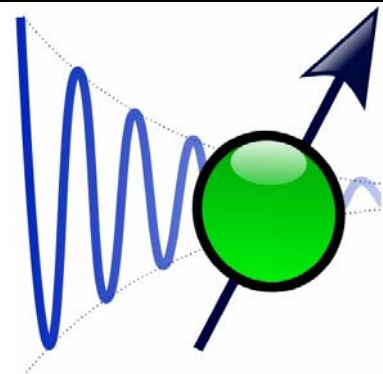
**INSTYTUT FIZYKI**

**WYDZIAŁ INŻYNIERII  
PROCESOWEJ,  
MATERIAŁOWEJ I  
FIZYKI STOSOWANEJ**

**POLITECHNIKA  
CZĘSTOCHOWSKA**



**LABORATORIUM Z PRZEDMIOTU  
METODY REZONANSOWE**



**ĆWICZENIE NR MR-5**

**ELEKTRONOWY REZONANS**

**PARAMAGNETYCZNY**

**WIDM PROSZKOWYCH  $Mn^{2+}$  W  $CaO$**

## I. Wstęp teoretyczny

Krzemiany, glinokrzemiany, wapienie i gipsy są grupą minerałów najbardziej rozpowszechnionych w skorupie ziemskiej. Minerale te stanowią podstawowe składniki do produkcji wiążących materiałów budowlanych. Elektronowy rezonans paramagnetyczny tych materiałów uwarunkowany jest istnieniem śladowych ilości jonów metali przejściowych (takich jak: Mn, Fe, Ni, Cu, Ti, Cr) oraz różnych innych defektów strukturalnych o charakterze paramagnetycznym. W surowcach do materiałów wiążących materiałów budowlanych występują najczęściej niewielkie ilości manganu  $Mn^{2+}$ . Jony manganu podstawiają atomy wapnia  $Ca^{2+}$ , co pozwala metodą EPR w łatwy sposób śledzić m.in. procesy strukturalne, fizykochemiczne, kinetykę wypalania oraz przemiany fazowe. Tlenek wapnia zwany w technologii wapnem palonym otrzymuje się w temperaturze 1173K pod ciśnieniem normalnym. Proces dysocjacji węglanu wapnia przebiega według reakcji:  $CaCO_3 + Q \Leftrightarrow CaO + CO_2$ . Jest to reakcja endotermiczna. Ilość energii potrzebnej do dekarbonizacji 1 mola węglanu wapnia wynosi 178,16 kJ. Temperatura dysocjacji rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia. CaO jest białym proszkiem bardzo higroskopijnym – gwałtownie reaguje z wodą wydzielając ciepło. Z powietrza pochłania dwutlenek węgla w wyniku czego zmienia się z powrotem w węglan wapnia. Widmo absorpcji EPR w sproszkowanej próbce jest superpozycją widm pochodzących od pojedynczych (przypadkowo zorientowanych) krystalitów.

### EPR jonów $Mn^{2+}$ w regularnym polu krystalicznym.

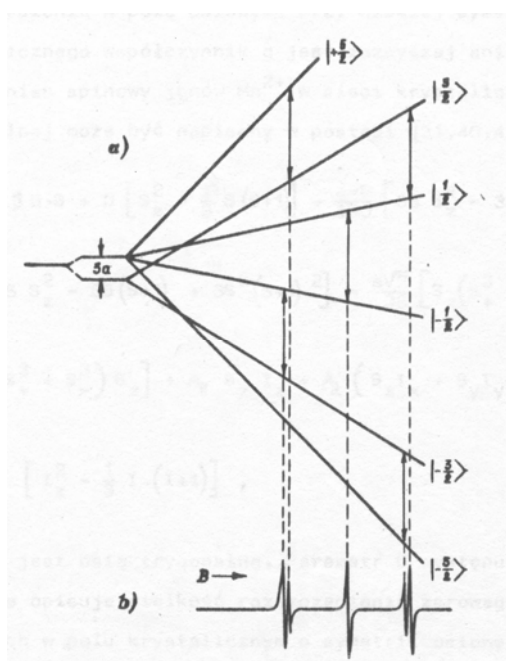
Sześciokrotnie zdegenerowany poziom podstawowy jonu  $Mn^{2+}$  w słabych polach krystalicznych jest orbitalnym singletem  ${}^6S_{5/2}$ , stąd współczynnik rozszczepienia spektroskopowego  $g$  powinien być bliski czysto spinowej wartości. Jednakże stopień degeneracji, dopuszczalny w polach krystalicznych może być co najwyżej czterokrotnym. Dlatego sześciokrotnie zdegenerowany poziom podstawowy jonu  $Mn^{2+}$  w polu regularnym ulega słabemu rozszczepieniu, które może być opisane w wysokich rzędach teorii zaburzeń. Człon hamiltonianu opisujące to rozszczepienie muszą zawierać wyrazy czwartego stopnia  $S^4$ . Hamiltonian spinowy jonu  $Mn^{2+}$  znajdującego się w polu regularnym ma postać:

$$H = g\beta BM + \frac{a}{180} [35S_z^4 - 30S(S+1)S_z^2 + 25S_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2] + \frac{a}{48} (S_+^4 + S_-^4) + \vec{S}\hat{A}\vec{I} + \vec{I}\hat{P}\vec{I} - \vec{B}\hat{g}_I\vec{I}. \quad (1)$$

Występująca tu stała  $a$  charakteryzuje rozszczepienie poziomów spinowych w polu krystalicznym o symetrii regularnej. Wyrażenie na położenie poziomów energetycznych z dokładnością do drugiego rzędu ma postać:

$$\begin{aligned}
 E_{M,m} = & g\beta BM + AMm + \frac{A^2}{2g\beta B} \{m[M^2 - S(S+1) + M[I(I+1) - m^2]]\} + \\
 & + \frac{a}{1208} (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3 + 5\sin^2\theta \cos 4\varphi) \{35M^4 - [30S(S+1) - 25]M^2 + \\
 & + 3S^2(S+1)^2 - 6S(S+1)\} + \frac{a^2 \sin^2 4\theta}{36764g\beta B} [ \{S(S+1) - M(M-1)\}(2M+1)(\frac{81}{4} - 7M^2 - 7M)\}^2 + \\
 & - \{S(S+1) - M(M-1)\}(2M-1)(\frac{81}{4} - 7M^2 - 7M)\}^2 ].
 \end{aligned} \tag{2}$$

W zerowym polu magnetycznym sześć poziomów opisanych powyższymi równaniami stanowi dwie grupy odległe o  $3a$ . Górny poziom przesunięty o wartość  $a$  w stosunku do energii jonu swobodnego jest kwartetem  $\Gamma_8$ , dolny o energii  $-2a$  jest dubletem  $\Gamma_7$ .



Rys. 1. Rozszczepienie spinowych poziomów energetycznych jonu  $3d^5$  w polu krystalicznym o symetrii regularnej (a) oraz widmo EPR jonu  $/h\nu \gg 3a/$  (b).

Na rys. 1 przedstawiono rozszczepienie spinowych poziomów jonu  $Mn^{2+}$  w polu krystalicznym o symetrii regularnej oraz widmo EPR jonu bez uwzględnienia oddziaływania nadsubtelnego. Jeżeli rozszczepienie nadsubtelne jest dużo większe od rozszczepienia w zerowym polu widmo EPR składa się z sześciu takich kwintetów jak na rys. 1.



Rys. 2. Doświadczalne widmo proszkowe jonów  $Mn^{2+}$  w regularnej sieci CaO i obliczone położenia pików pełnej struktury widma dozwolonego z wykorzystaniem zależności ujętych w tabeli 1. W obliczeniach przyjęto  $B_0 = 342,8$  mT,  $A = -8,65$  mT,  $a = 0,6$  mT,  $g = 2,001$ .

Widmo EPR jonu  $Mn^{2+}$  w CaO przedstawia rys. 2. Położenie dozwolonej linii rezonansowej  $M \rightarrow M-1$  jonu  $Mn^{2+}$  w sieci CaO opisuje następujące wyrażenie:

$$B_{M,m} = B_0 - Am - \frac{A^2}{2B_0} \left[ \frac{35}{4} - m^2 + m(2M-1) \right] - \frac{a}{384} (56M^3 - 84M^2 - 134M + 81) \quad (3)$$

$(35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3 + 5 \sin^4 \theta \cos 4\varphi) + \text{człony wyższych rzędów}$

Kąt  $\theta$  jest kątem, jaki tworzy krystaliczna oś regularna o kierunku  $\langle 001 \rangle$  z polem  $\vec{B}$ . Człony wyższych rzędów zaniedbano ze względu na ich niewielki wkład do widma proszkowego linii dozwolonych. Po zróżniczkowaniu równania (3) po kącie  $\theta$  i  $\varphi$  i przyrównaniu pochodnych do zera otrzymuje się sześć punktów krytycznych (sześć par kątów  $\theta_c$  i  $\varphi_c$ ) i odpowiadające im wartości pól rezonansowych, w których wystąpią piki proszkowe. Niektóre z tych pików odpowiadają kierunkom krystalograficznie równoważnym. Stąd też jon  $Mn^{2+}$  w sieci regularnej CaO posiada trzy typy pików proszkowych odpowiadających trzem orientacjom pola magnetycznego względem osi krystalograficznych. Wartości kątów  $\theta_c$  i  $\varphi_c$  oraz pola rezonansowe pików proszkowych przedstawia poniższa tabela.

Tabela 1. Piki proszkowe widma jonu  $Mn^{2+}$  w polu regularnym dla przejść dozwolonych

$$|M, m\rangle \leftrightarrow |M-1, m\rangle (M \neq 1/2).$$

Lp	Punkt krytyczny	Oś krystalograficzna	Typ kierunku krystalograf.	Położenie pików w skali pola	Typ pików proszkowego
1	$\theta = 0^\circ$	[001]	$\langle 100 \rangle$	$B_{0m}-R$	$\theta = 0^\circ$
2	$\theta = 90^\circ$ $\varphi = 0^\circ$	[100]	$\langle 100 \rangle$	$B_{0m}-R$	$\theta = 0^\circ$
3	$\theta = 90^\circ$ $\varphi = 45^\circ$	[110]	$\langle 110 \rangle$	$B_{0m}+R/4$	$\theta = 90^\circ$ $\varphi = 45^\circ$
4	$\theta = 45^\circ$ $\varphi = 0^\circ$	[101]	$\langle 110 \rangle$	$B_{0m}+R/4$	$\theta = 90^\circ$ $\varphi = 45^\circ$
5	$\theta = 45^\circ$ $\varphi = 45^\circ$	[011]	$\langle 110 \rangle$	$B_{0m}+R/4$	$\theta = 90^\circ$ $\varphi = 45^\circ$
6	$\theta = 54,74^\circ$ $\varphi = 45^\circ$	[111]	$\langle 111 \rangle$	$B_{0m}+2R/3$	$\theta = 54,74^\circ$ $\varphi = 45^\circ$

gdzie:

$$B_{0m} = B_0 - mA - \frac{A^2}{2B_0} \left[ \frac{35}{4} - m^2 + m(2M-1) \right]$$

$$R = \frac{a}{48} (56M^3 - 84M^2 - 134M + 81)$$

Intensywność tych pików zależy głównie od ilości spinów tworzących dane kąty  $\theta$  i  $\varphi$  z polem magnetycznym. Dlatego też pik  $\theta = 0$  (tab.1) jest bardzo słaby i praktycznie nie obserwowany w widmie proszkowym jonu  $Mn^{2+}$  w sieci regularnej. Praktycznie do analizy przejść subtelných  $|M, m\rangle \leftrightarrow |M-1, m\rangle$  bierze się dwa pozostałe piki tj.  $\theta = 90^\circ, \varphi = 45^\circ$  oraz  $\theta = 54,74^\circ, \varphi = 45^\circ$ . Przejście  $|1/2, m\rangle \leftrightarrow |-1/2, m\rangle$  nie wykazuje anizotropii i piki proszkowe wszystkich typów pokrywają się. Wyjaśnia to bardzo dużą względną intensywność tego przejścia i trudności z zaobserwowaniem pozostałych przejść. Parametr  $a$  można natomiast określić z odpowiednich rozszczepień subtelných widm (rys. 2).

## ***II. Zagadnienia do opracowania***

1. Istota zjawiska EPR.
2. Ogólna budowa spektrometru EPR.
3. Struktura subtelna i nadsubtelna widma EPR jonu paramagnetycznego o spinie elektronowym  $S > 1/2$  i jądrowym  $I > 1/2$ .
4. Relacje opisujące wartości energii oraz pól rezonansowych jonu  $Mn^{2+}$  ( $S=5/2$ ,  $I=5/2$ ) w sieci kryształu.
5. Hamiltonian spinowy jonu  $Mn^{2+}$  dla układu o symetrii regularnej (kubicznej).

## **III. Przebieg ćwiczenia**

### **III.1. Czynności wstępne**

1. Przygotować spektrometr EPR do pomiarów zgodnie z jego instrukcją obsługi.

### **III.2. Przeprowadzić rejestrację widma EPR próbki CaO. W tym celu:**

1. Umieścić próbkę CaO we wnęce spektrometru.
2. Dostroić częstość generatora mikrofal do częstości wnęki z próbką.
3. Dobrać poziom mocy mikrofal doprowadzonej do wnęki z próbką.
4. W programie ustawić parametry rejestracji widma na następujące wartości:
  - pole stałe:  $B_0=340$  mT,
  - zakres przemiatań pola:  $B_p=20$  mT,
  - czas przemiatań:  $t_p=256$  s,
  - amplituda modulacji:  $B_m=0,125 \times 1000$   $\mu$ T,
  - faza fali modulującej:  $\varphi=70^\circ$ ,
  - stała czasowa:  $\tau=30$  ms,
  - wzmacnienie:  $A_m=1 \cdot 10^4$ .
5. Komendą „START” uruchomić program rejestracji.
6. Po zakończeniu rejestracji zapisać w danym katalogu widmo EPR oraz parametry rejestracji.
7. Wyjąć z wnęki próbkę, stosując się do instrukcji obsługi spektrometru.

## IV. Opracowanie wyników pomiaru EPR jonów $Mn^{2+}$

### 1. Wyznaczanie stałej A struktury nadsubtelnej

Stałą A struktury nadsubtelnej obliczamy mierząc położenia linii odpowiadających przejściom:

$$1) M_S = +\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}; m = +\frac{5}{2} (B_{5/2})$$

$$2) M_S = +\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}; m = -\frac{5}{2} (B_{-5/2})$$

$$|A| = \left| \frac{B_{5/2} - B_{-5/2}}{5} \right| \quad [\text{mT}]$$

lub

$$|A| = \left| \frac{B_{5/2} - B_{-5/2}}{5} \right| (\text{mT}) \cdot 4,68g [10^{-4} \text{cm}^{-1}]$$

### 2. Wyznaczanie stałej g

Wartość g obliczyć w oparciu o wzór:

$$g = \frac{h\nu}{\beta B_0}$$

gdzie:  $h = 6,626736 \cdot 10^{-34}$  Js

$$\beta = 9,274078 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$$

$\nu$  jest zmierzoną częstotliwością promieniowania oddziałującego z próbką umieszczoną wewnątrz rezonansowej;

$B_0$  jest wartością położenia środka centralnego sekstetu linii manganu, którą określa

wyrażenie w postaci: 
$$\frac{1}{2}(B_{1/2} + B_{-1/2}) = B_0 - \frac{17 A^2}{4 B_0}$$

Wartości pól  $B_{1/2}$  i  $B_{-1/2}$  (stanowiące trzecią i czwartą linię sekstetu) odczytujemy bezpośrednio z widma pomiarowego.

## V. Literatura

1. J. Stankowski, A. Graja „*Wstęp do elektroniki kwantowej*” WKiŁ Warszawa 1972;
2. J. Stankowski, W. Hilczer „*Wstęp do spektroskopii rezonansów magnetycznych*”, PWN Warszawa 2005;
3. L. A. Blumenfeld, W. W. Wojewodski, A. G. Siemionow „*Zastosowanie elektronowego rezonansu w chemii*” PWN Warszawa 1967, str. 108-135;
4. J. Rubio O., E. Munoz P., J. Boldy O. „EPR Power analysis for  $Mn^{2+}$  In cubic crystalline fields” The Journal of Chemical Physics, 15 January 1979, pp 633-638.